

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-083608

(43)Date of publication of application : 26.03.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 4/58  
H01M 4/96  
H01M 10/40

(21)Application number : 06-218779

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD  
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 13.09.1994

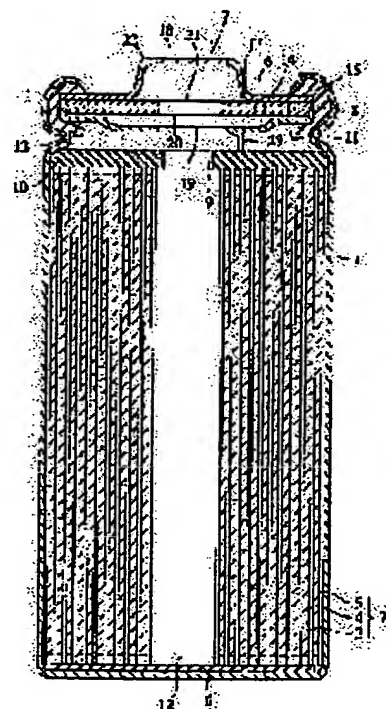
(72)Inventor : NOSE HIROYOSHI  
SUZUKI JUN  
OSAKI TAKAHISA  
TAKAMI NORIO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide excellent battery characteristics such as a large capacity, high charging/discharging efficiency, a long cycle life, and a flat discharging voltage by forming the carbonaceous material used for a negative electrode with the mixture of two kinds of specific carbonaceous materials.

**CONSTITUTION:** This lithium secondary battery is constituted of a negative electrode made of a carbonaceous material storing and releasing lithium ions, a positive electrode, and a nonaqueous electrolyte. The carbonaceous material is made of the mixture of two kinds of carbonaceous materials, and one of them is the graphitized mesophase pitch carbon fiber powder having the average fiber length of 10-100 $\mu$ m, the average fiber diameter of 4-15 $\mu$ m, and the spacing less than 0.338nm of the (002) plane by the X-ray diffraction method. The other carbonaceous material is the carbon powder made of artificial graphite or natural graphite and having the particle size distribution of 15 $\mu$ m or below at 70vol.% above, the specific surface area less than 3.0m<sup>2</sup>/g, and the spacing less than 0.38nm of the (002) plane by the X-ray diffraction method. The weight ratio between two carbonaceous materials is set to 80-95:20-5.



## LEGAL STATUS

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the lithium secondary battery which improved the utilization factor of a negative electrode about a lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, improving degradation of the reaction of a lithium and nonaqueous electrolyte and an according to dendrite deposit further negative-electrode property is proposed as a negative electrode built into a lithium secondary battery by using a lithium for occlusion and the carbonaceous object to emit, for example, corks, a resin baking object, a carbon fiber, pyrolysis gaseous-phase carbon, etc.

[0003] It is thought that charge and discharge are conventionally performed in the part of the structure (graphite structure) in which the hex-stee surface layer which mainly consists of a carbon atom was piled up in the negative electrode which consists of a carbonaceous object when a lithium ion goes in and out between layers. For this reason is necessary to use for the negative electrode of a lithium secondary battery the carbonaceous object with which graphite structure progressed to some extent.

[0004] However, if the carbonaceous object which carried out disintegration of the high macro crystal of a degree of graphitization is used as a negative electrode in nonaqueous electrolyte, nonaqueous electrolyte will decompose, consequently the capacity and charge-and-discharge effectiveness of a cell will fall. The fall of the capacity in a high rate, the charge-and-discharge effectiveness, and the electrical potential difference at the time of discharge is especially remarkable. Moreover, the crystal structure thru/or the fine structure of a carbonaceous object collapsed as the charge-and-discharge cycle progressed, the occlusion and the emission engine performance of a lithium deteriorated, and the was a trouble that a cycle life fell.

[0005] Moreover, since the area exposed to the electrolytic solution in respect of the direction of a c-axis of graphite microcrystal where a lithium ion is inserted since it is a thin film integrated circuit becomes smaller, the powder of a graphitization object has the problem that capacity falls rapidly in the charge-and-discharge cycle of a high rate. For this reason, although electric conduction agents, such as carbon black, are added and the improvement of a cell property is achieved, the problem to which negative-electrode pack density falls arises. Consequently, by the conventional graphitization object, the lithium secondary battery of high capacity was unrealizable. Furthermore, also in the high carbon fiber of a degree of graphitization, when it was made powder, nonaqueous electrolyte decomposed and there was a problem of the engine performance as a negative electrode falling sharply like the thing using the powder of macro crystal.

[0006] On the other hand, by carbonaceous objects, such as corks with a low degree of graphitization, and a carbon fiber, although disassembly of a solvent was suppressed to some extent, capacity and charging efficiency were low and moreover, there were problems, like that the overvoltage of charge and discharge is large, that the surface smoothness of the discharge voltage of a cell is missing, and a cycle life is still lower.

[0007] Generally, since a lithium serves as ion and is incorporated in carbon, the cell which used the carbon material for the negative electrode is said to be safe, even if reactivity with the electrolytic solution is lower than a metal lithium and cell temperature rises at the time of abnormalities. However, when the specific surface area of the carbonaceous object used for a negative electrode is large, the electrolytic solution and the area which reacts increase and there is a trouble that safety falls.

[0008] Moreover, in charge-and-discharge evaluation with the simple substance according [ a carbon fiber ] to a glass cell, a result with good amount of lithium dopes, high rate property, etc. is obtained. However, it was also a trouble on negative-electrode production using a carbon fiber that the negative-electrode electrode of high intensity is not obtain

that what carried out coating of the mixed coating liquid with a binder on the negative-electrode charge collector ten to exfoliate from a charge collector by the way an electrode pressure total in order to use for the negative electrode of cylindrical shape cell.

[0009] Although the degree of graphitization of various carbonaceous objects is controlled and it is proposed about a parameter of the optimal graphite structure as conventionally indicated by JP,62-268058,A, JP,2-82466,A, JP,4-61747,A, JP,4-115458,A, JP,4-184862,A, and JP,4-190557,A each official report etc., the negative electrode which has sufficient property is not obtained. Moreover, although indicated by JP,4-79170,A and JP,4-82172,A about the carbon fiber used as a negative electrode, there was a problem in the engine performance of the negative electrode using the carbonaceous object which carried out disintegration of it.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in order to solve many above-mentioned problems, and cell properties, such as the surface smoothness of charge-and-discharge effectiveness, a cycle life, and discharge voltage, are excellent in high capacity, and it relates to a lithium secondary battery with high safety. Moreover, in order that carbon powder may compensate the opening between carbon fibers by mixing and using carbon powder for a carbon fiber in order to avoid the above-mentioned exfoliation phenomenon at the time of using a carbon fiber, the high intensity of a negative-electrode electrode is also attained.

[0011]

[Means for Solving the Problem] the negative electrode with which this invention consists a lithium ion of occlusion and a carbonaceous object to emit, a positive electrode, and the lithium secondary battery possessing nonaqueous electrolyte -- setting -- said carbonaceous object -- from the mixture of two kinds of carbonaceous objects -- becoming -- (A) -- the mesophase pitch based carbon fiber powder which one of them graphitized -- it is -- 10-100 micrometers mean fiber length 4-15 micrometers of diameters of average fiber it is -- spacing d002 of the field by the X-ray diffraction method (002) Carbonaceous object; which is less than 0.338nm

(B) Other one is the letter of a block, the shape of a flake, and the granular carbon powder which consists of an artificial graphite or a natural graphite. The particle size distribution are 15 micrometers. The following grain is more than 70 volume %, or specific surface area is under 3.0m<sup>2</sup>/g. spacing d002 of the field by the X-ray diffraction method (002) carbonaceous object; which is less than 0.338nm --; said carbonaceous object (A) and whose combination weight ratio of (B) are 80-95:20-5 -- it is the lithium secondary battery characterized by things.

[0012] The lithium secondary battery concerning this invention is explained with reference to drawing 1. The electrode object 2 is contained in the sheathing cans 1, such as a product made from stainless steel which serves as a negative-electrode terminal. Said electrode object 2 has composition which wound spirally the positive electrode 3, the separator 4, and the negative electrode 5. The electric insulating plate 6 has been arranged at the pars basilaris ossis occipitalis said sheathing can 1, and has prevented contacting electrically the sheathing can 1 with which said positive electrode of said electrode object 2 serves as said negative-electrode terminal. Nonaqueous electrolyte is contained in said sheathing can 1. Caulking immobilization of the lid group 7 which serves both as an explosion-proof function and a positive-electrode terminal is carried out through the insulating gasket 8 at upper limit opening of said sheathing can [0013] The electrode object pressure plate 10 which has a notch in the gas drainage hole 9 and a periphery is arranged between the annular constriction section 11 formed in said sheathing can 1 part located near the lower part of said insulating gasket 8 of said caulking immobilization, and the upper limit section of said electrode object 2. Opening of said gas drainage hole 9 is carried out to the winding core space section 12 of said electrode object 2, and said electrode pressure plate 10 part which counters.

[0014] Said lid group 7 is constituted by (A) - (D) shown below. Namely, the valve 14 of flexible sheet metal is mounted on said dished internal internal lid 13; (B) lid 13 which these countered with the (A) aforementioned electrode object and has been arranged. By the annular section 15 which bent and formed said internal lid 13 periphery inside It is the external lid 18 of the hat form arranged in the periphery section in contact with the annular guard-plate 17; [ which has the conductivity arranged on the pinched annular back-up-plate 16; (C) section 15 of said internal lid 13 ], and (D) section 15 top of said internal lid 13.

[0015] As for said internal lid 13, said back up plate 16, said guard plate 17, and said external lid 18, it has the gas drainage holes 19, 20, 21, and 22, respectively. Said valve 14 consists of compound members of a metal layer and a synthetic-resin layer. An end is connected to the positive electrode 3 of said electrode object 2, and, as for the positive electrode tab 23, the other end is connected to the bottom surface part of said internal lid 13 of said lid group 7.

[0016] Although the part of the winding core space 12 of said electrode object 2 becomes the distribution channel of cracked gas, it is the purpose which prevents crushing of the electrode object 2, and may arrange the pipe which becomes the part of the winding core space 12 from a metal or plastics, such as stainless steel.

[0017] When a high current flows inside a cell, the high current overheat-protection component (it is hereafter described as "PTC") which has the function which intercepts a current may be made to intervene between the annula section 15 of said internal lid 13, and said external lid 18. When a high current flows for example, according to a overcharge condition, PTC demonstrates a cutoff function in connection with the rapid temperature rise inside a cell, when the resistance also increases rapidly.

[0018] Said positive electrode 3 suspends an electric conduction agent and a binder in positive active material at a suitable solvent, and is produced by applying this suspended solid to a charge collector, drying, and making it the sh of sheet metal.

[0019] As said positive active material, various oxide, for example, a manganese dioxide, a lithium manganese multi oxide, a lithium nickel oxide, lithium cobalt oxide, a lithium nickel oxide, the banazin san ghost containing a lithium etc. can be mentioned. Especially, since the high voltage is obtained, lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ), a lithium nicke oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ), and a lithium manganese multiple oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ) are desirable.

[0020] As said electric conduction agent, acetylene black, carbon black, a graphite, etc. can be mentioned, for examp

[0021] As said binder, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), an ethylene-propylene-dien copolymer (EPDM), a styrene butadiene rubber (SBR), a carboxymethyl cellulose (CMC), etc. can be mentioned, fo example.

[0022] a weight ratio when blending said positive active material, an electric conduction agent, and a binder -- this order -- 80-95:13-3:7-2 -- it is the range of 85-90:10-7:5-3 preferably.

[0023] As said charge collector, aluminium foil, a stainless steel foil, a nickel foil (a titanium foil, etc) can be used, fo example.

[0024] As said separator 4, nonwoven fabrics made of synthetic resin, such as polyester and nylon, a polyethylene porosity film, a polypropylene porosity film, etc. can be used, for example.

[0025] Said negative electrode 5 is the following, and is made and produced. Carbonaceous object powder (A) uses a mesophase pitch system carbonaceous object as the main raw material, and fiber length is 200-300 micrometers by th melting blowing method. After carrying out spinning of the staple fiber, non-deliqesce is carried out, and it carboni and grinds to extent which can carry out [\*\*\*\*]-izing. 600-2,000 degrees C of heat treatments of this carbonization preferably performed at 800-1,500 degrees C. Spacing d002 of the field by the X-ray diffraction method (002) of sai carbonized mesophase pitch based carbon fiber It is less than 0.338nm. Thus, it grinds to homogeneity that a carbon fiber cannot carry out the vertical crack of the carbonization fiber obtained easily using a ball mill, a jet mill, etc. The mean fiber length of the carbon fiber ground and obtained is 10-100 micrometers. The diameter of average fiber is 4-micrometers again. Considering as the range is desirable. When deviating from these range, desired mean fiber lengt and the carbon fiber of the diameter of average fiber are not obtained by next graphitization processing. Then, the mesophase pitch based carbon fiber powder (A) which mentioned above 2,000 degrees C or more of carbon fibers which performed said carbonization and grinding processing by graphitizing at 2,500-3,200 degrees C more preferab is obtained. thus, the mean fiber length of the mesophase pitch based carbon fiber obtained -- 10-100 micrometers desirable -- 30-60 micrometers the range -- it is -- the diameter of average fiber -- 4-10 micrometers desirable -- 6-8 micrometers it is . Mean fiber length is 10 micrometers. When it is the following, the fiber which carried out the vertical crack by grinding is contained, and mean fiber length is 100 micrometers. Since coating to a charge collector will not be made if it exceeds, it is not desirable. Moreover, the diameter of average fiber is 4 micrometers. When it i the following, the reinforcement of fiber becomes weak, and on the other hand, the diameter of an average carbon fib is 10 micrometers. Since coating to a charge collector will not be made if it exceeds, it is not desirable.

[0026] In order to use in a cylindrical shape cell, when coating of the coating liquid which mixed this carbon fiber powder (A) with the binder is carried out to a charge collector, by the way, it is easy to exfoliate from a charge collector an electrode pressure total, and a negative-electrode electrode with high reinforcement is not obtained. Therefore, in the charge-and-discharge evaluation result in the simple substance by the glass cell, although it was a little inferior to the property of said carbon fiber, the negative electrode with high reinforcement which does not exfoliate by mixing with the following carbon powder at the time of rolling was produced in order to compensate the opening between carbon fibers.

[0027] As carbon powder (B), it is the carbonaceous object of the letter of a block which consists of an artificial graphite or a natural graphite, the shape of a flake, and a granular configuration, and the particle size distribution are micrometers. The following grain is more than 70 volume %, or specific surface area is under 3.0m<sup>2</sup>/g. Spacing d00 of the field by the X-ray diffraction method (002) of these carbon powder (B) It is less than 0.338nm.

[0028] By mixing said carbon fiber powder (A) and carbon powder (B), there is also no exfoliation of electrode

pressure Nobutoki and a negative-electrode electrode with high reinforcement can be obtained. Since carbon powder (B) fills the opening of carbon fiber powder (A) and a contact is lost, this is because the exfoliation from a charge collector is lost. the combination weight ratio of carbon fiber powder (A) and carbon powder (B) -- 80-95:20-5 -- it is 87-93:13-7 more preferably. When the electrode reinforcement the mixing ratio of carbon powder (B) is satisfied with less than 5 % of the weight of reinforcement is not obtained but 20 % of the weight is exceeded on the other hand, the electrode engine performance falls and a problem is in cell capacity or a discharge rate property.

[0029] The negative electrode 5 containing the carbonaceous object (A) obtained above and the mixture of (B) is specifically produced by the following approaches. A binder is suspended at a suitable solvent to the carbon powder (B) which consists of said mesophase pitch based carbon fiber powder (A) and an artificial graphite, or a natural graphite, and said negative electrode 5 can be produced by applying this suspended solid to a charge collector, drying and making it the shape of sheet metal. As said binder, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), an ethylene-propylene-diene copolymer (EPDM), a styrene butadiene rubber (SBR), carboxyl methyl cellulose, etc. can be used, for example. As for the blending ratio of coal of said carbonaceous object and a binder, it is desirable to make it the range of 90 - 98 % of the weight of carbonaceous objects and 2 - 10 % of the weight of binder. As said charge collector, copper foil, a stainless steel foil, a nickel foil, etc. can be used, for example.

[0030] Said nonaqueous electrolyte held in said sheathing can be prepared by dissolving an electrolyte in a non-aqueous solvent.

[0031] As said non-aqueous solvent, ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), methylethyl carbonate (MEC), diethyl carbonate (DEC), propylene carbonate (PC), gamma-butyrolactone (gamma-BL), an acetonitrile (AN), ethyl acetate (EA), toluene, a xylene, etc. are mentioned.

[0032] As an electrolyte contained in said nonaqueous electrolyte, lithium salt (electrolyte), such as lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ), a 6 phosphorus-fluoride acid lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), lithium fluoride ( $\text{LiBF}_4$ ), and a trifluoromethanesulfonic acid lithium ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), is mentioned, for example. The amount of dissolutions to the non-aqueous solvent of the lithium salt is 0.5 - 1.5 mol/L. Carrying out is desirable.

[0033]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention to a detail further.

[0034] After mixing toluene as a solvent with the acetylene black 3.5 weight section, the graphite 3.5 weight section and the ethylene propylene diene monomer powder 2 weight section and applying the production lithium cobalt oxide ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  [ $0.8 \leq x \leq 1$ ]) powder 91 weight section of an example 1 (1) positive electrode to an aluminium foil (30 micrometers) charge collector, the positive electrode was produced by press working of sheet metal.

[0035] (2) It is the fiber length of 200-300 micrometers by the melting blowing method about the production MEZOFEZU pitch system carbonaceous object of a negative electrode. 9-17 micrometers of diameters of fiber Spinning was carried out to the staple fiber. The obtained staple fiber is calcinated at 3,000 degrees C after carbonization and grinding by 900 degrees C, and it is 40 micrometers of mean fiber length. 7 micrometers of diameters of average fiber Mesophase pitch based carbon fiber powder (A) was obtained. This carbon fiber powder is N2. It was spacing d002 0.3364nm of the field by specific-surface-area 4m<sup>2</sup>/g by the gas adsorption BET adsorption method, and the X-ray diffraction method (002). To the obtained carbon fiber powder (A), it is 15 micrometers at the artificial-graphite powder of specific-surface-area of 1.5m<sup>2</sup>/g, and specific-surface-area of 8.6m<sup>2</sup>/g. The following particles carried out addition mixing of the mixed carbon powder (B) of the letter artificial-graphite powder of a block of 92.2 volume % (for all, d002 is 0.3365nm) by the weight ratio of 90:10, and obtained carbonaceous object mixture. Subsequently, addition mixing of styrene butadiene rubber and the carboxymethyl cellulose was carried out by the weight ratio of 96:2.5:1.5 in this order, this was applied to this mixture on the copper foil charge collector, it dried on the negative electrode was produced.

[0036] (3) The separator of a polyethylene porosity film was made to intervene between the positive electrodes and negative electrodes which are the assembly above of a cell, and were made and produced, and this was wound, it considered as the electrode object, and the cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 which contained, respectively and was mentioned above in the closed-end cylindrical cup made from stainless steel with the electrolytic solution was assembled. In addition, the electrolytic solution is a 6 phosphorus-fluoride acid lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) to the mixed solvent (rate 50:50 of the mixed volume) of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) 1.0 mol/L. It dissolved and prepared.

[0037] a valve-action trial -- 20 lithium secondary batteries assembled as mentioned above -- charging current 0.5A maximum electrical-potential-difference 4.2V up to -- 5 hours -- charging -- the current of 0.7A -- 2.7V up to -- the temperature up of the cell which charged discharge on the above-mentioned conditions after 3 cycle \*\*\*\*\* was carried out by 5 degrees C / min from ordinary temperature in oven, it held at 165 degrees C for 5 hours, and the

number of the cell which produced the valve action was investigated. The result is shown in Table 1. Here, when a valve-action trial holds a cell on the above-mentioned conditions, and the valve located in a cell obturation object explodes, the trial which checks the rise of cell internal pressure is said.

[0038] The carbon fiber powder (A) and artificial-graphite powder (B) which were produced in the example 2 example 1 were mixed by the weight ratio of 80:20, and the negative electrode was produced. The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 except having used this negative electrode was assembled, and the valve-action trial was performed. Similarly a result is shown in Table 1.

[0039] Example of comparison 1 specific surface area produced the negative electrode by the same approach as an example 1 using said artificial-graphite powder (B) which is 10.0m<sup>2</sup>/g. The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 except having used this negative electrode was assembled, the valve-action trial was performed. Similarly a result is shown in Table 1.

[0040] Example of comparison 2 specific surface area produced the negative electrode by the same approach as an example 2 using said artificial-graphite powder (B) which is 10.0m<sup>2</sup>/g. The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 2 except having used this negative electrode was assembled, the valve-action trial was performed. Similarly a result is shown in Table 1.

[0041] The compounding ratio of the carbon fiber powder (A) and artificial-graphite powder (B) which were produced in the example of comparison 3 example 1 was mixed by the weight ratio of 70:30, and the negative electrode was produced. The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 except having used this negative electrode was assembled, and the valve-action trial was performed. Similarly a result is shown in Table 1.

[0042]

[Table 1]

表 1

実施例又は比較例No.	弁作動を生じた電池の個数
実施例 1	0
実施例 2	0
比較例 1	15
比較例 2	17
比較例 3	15

[0043] An example 3 mesophase pitch based carbon fiber is calcinated at 3,000 degrees C after carbonization and grinding by 900 degrees C. 40 micrometers of mean fiber length 7 micrometers of diameters of average fiber N2 Spacing d002 of the field by specific-surface-area 4m<sup>2</sup>/g by the gas adsorption BET adsorption method, and the X-ray diffraction method (002) Mesophase pitch based carbon fiber powder which is 0.3364nm (A), 15 micrometers The following particles are d002 at 92.2 volume %. Addition mixing of the letter artificial-graphite powder of a block (B) which is 0.3365nm and specific-surface-area 8.6m<sup>2</sup>/g was carried out by the 90:10-fold quantitative ratio, and carbonaceous object mixture was obtained. Subsequently, addition mixing of styrene butadiene rubber and the carboxymethyl cellulose was carried out by the weight ratio of 96:2.5:1.5 in this order, this was applied to this mixture on the copper foil charge collector, it dried and the negative electrode was produced. The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 was assembled except having used this negative electrode.

[0044] Example 4 particle size of 15 micrometers The following particles produced the negative electrode by the same approach as an example 3 using said artificial-graphite powder (B) of 70.1 volume %. The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 was assembled except having used this negative electrode.

[0045] Example of comparison 4 particle size of 15 micrometers The following particles produced the negative electrode by the same approach as an example 3 using said artificial-graphite powder (B) of 65.7 volume %. The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 was assembled except having used this negative electrode.



[0046] Example of comparison 5 particle size of 15 micrometers The following particles produced the negative electrode by the same approach as an example 3 using said artificial-graphite powder (B) of 52.5 volume %. The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 was assembled except having used this negative electrode.

[0047] The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 was assembled except having used the carbonaceous object which mixed the carbon fiber powder (A) produced in the example 5 example 3, and artificial-graphite powder (B) by the weight ratio of 80:20.

[0048] The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 was assembled except having used the carbonaceous object which mixed the carbon fiber powder (A) produced in the example of comparison 6 example 3, and artificial-graphite powder (B) by the weight ratio of 70:30.

[0049] The cylindrical shape lithium secondary battery shown in drawing 1 mentioned above like the example 1 was assembled except having used the carbonaceous object which mixed the carbon fiber powder (A) produced in the example of comparison 7 example 3, and artificial-graphite powder (B) by the weight ratio of 60:40.

[0050] About the lithium secondary battery of the acquired examples 3-5 and the examples 4-7 of a comparison, it charges to 4.2V by charging current 0.5A for 3 hours, and discharges with the high rate current of 1A to 2.7V, the discharge capacity of each cell is measured, and the charge-and-discharge cycle property of each cell in the same charge-and-discharge conditions is shown for the result of the discharge capacity factor when making discharge capacity of an example 3 into 100% in Table 2 again at drawing 2.

[0051]

[Table-2]

表2 各電池の放電容量比  
(実施例1の電池放電容量を100%とした時)

	実 施 例			比 較 例			
	3	4	5	4	5	6	7
放 電 容量比	100	95	97	60	53	56	49

[0052] Compared with the examples 4 and 5 of a comparison, as for the lithium secondary battery of examples 3 and it turns out that a charge-and-discharge life with a high rate property high good is acquired so that clearly from Table and drawing 2. Since the adhesion with said carbon fiber improved by the difference in the particle size distribution said artificial-graphite powder (B), this is considered. Moreover, the lithium secondary battery of examples 3-5 is also known by that a high rate property and a charge-and-discharge cycle property are good compared with the examples and 7 of a comparison. Since the openings between both carbonaceous objects decreased in number and the property said carbon fiber was efficiently employed in the maximum by the difference in the mixing ratio of said carbon fiber powder (A) and said carbon powder, this is considered. In addition, as a carbonaceous object mixed with carbon fiber powder (A), even when natural-graphite powder (B) was used, the same result was obtained.

[0053]

[Effect of the Invention] According to this invention, cell properties, such as the surface smoothness of charge-and-discharge effectiveness, a cycle life, and discharge voltage, are excellent in high capacity, and a lithium secondary battery with high safety can be offered.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the negative electrode which consists a lithium ion of occlusion and a carbonaceous object to emit, a posit electrode, and the lithium secondary battery possessing nonaqueous electrolyte -- setting -- said carbonaceous object from the mixture of two kinds of carbonaceous objects -- becoming -- (A) -- the mesophase pitch based carbon fiber powder which one of them graphitized -- it is -- 10-100 micrometers of mean fiber length 4-15 micrometers of diameters of average fiber it is -- spacing d002 of the field by the X-ray diffraction method (002) Carbonaceous obje which is less than 0.338nm

(B) Other one is the letter of a block, the shape of a flake, and the granular carbon powder which consists of an artificial graphite or a natural graphite. The particle size distribution are 15 micrometers. The following grain is more than 70 volume %, or specific surface area is under 3.0m<sup>2</sup>/g. spacing d002 of the field by the X-ray diffraction meth (002) carbonaceous object; which is less than 0.338nm --; said carbonaceous object (A) and whose combination weig ratio of (B) are 80-95:20-5 -- lithium secondary battery characterized by things.

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-83608

(43)公開日 平成8年(1996)3月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02		D		
4/58				
4/96	M			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-218779

(22)出願日 平成6年(1994)9月13日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 能勢 博義

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72)発明者 鈴木 純

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

## (57)【要約】

【構成】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質物を含む負極、正極及び非水電解液を具備するリチウム二次電池において、前記炭素質物が2種類の炭素質物の混合物からなり、

(A) その1つが、黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維粉末であって、平均繊維長10～100 $\mu$ m、平均繊維径4～15 $\mu$ mであり、X線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が0.338nm未満である炭素質物；

(B) 他の1つが、人造黒鉛または天然黒鉛からなるブロック状、フレーク状または粒状の炭素粉末であり、その粒度分布が15 $\mu$ m以下の粒子が70体積%以上であるかおよび/または比表面積が3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、X線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が0.338nm未満である炭素質物；前記炭素質物(A)と(B)の配合重量比率が80～95：20～5であるリチウム二次電池。

【効果】 高容量で充放電効率、サイクル寿命、放電電圧の平坦性などの電池特性が優れ、かつ安全性が高い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物からなる負極と、正極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池において、前記炭素質物が2種類の炭素質物の混合物からなり、

(A) その1つが、黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維粉末であって、平均繊維長10～100 $\mu\text{m}$ 、平均繊維径4～15 $\mu\text{m}$ であり、X線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が0.338nm未満である炭素質物；

(B) 他の1つが、人造黒鉛または天然黒鉛からなるブロック状、フレーク状または粒状の炭素粉末であり、その粒度分布が15 $\mu\text{m}$ 以下の粒子が70体積%以上であるかおよび/または比表面積が3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、X線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が0.338nm未満である炭素質物；前記炭素質物(A)と(B)の配合重量比率が80～95:20～5である；ことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に関し、特に負極の利用効率を改良したリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、リチウム二次電池に組み込まれる負極として、リチウムを吸蔵・放出する炭素質物、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることによって、リチウムと非水電解液との反応、さらにはデンドライト析出による負極特性の劣化を改善することが提案されている。

【0003】 従来、炭素質物からなる負極においては、主に炭素原子からなる六角網面層が積み重なった構造(黒鉛構造)の部分において、層間にリチウムイオンが出入りすることにより充放電が行われていると考えられている。このため、リチウム二次電池の負極にはある程度黒鉛構造の発達した炭素質物を用いる必要がある。

【0004】 しかしながら、黒鉛化度の高い巨大結晶を粉末化した炭素質物を非水電解液中で負極として用いると、非水電解液が分解し、その結果、電池の容量及び充放電効率が低下する。特にハイレートでの容量、充放電効果及び放電時の電圧の低下が著しい。また、充放電サイクルが進むにつれて炭素質物の結晶構造ないし微細構造が崩れ、リチウムの吸蔵・放出性能が劣下し、サイクル寿命が低下するという問題点があった。

【0005】 また、黒鉛化物の粉末は薄片状であるため、リチウムイオンが挿入される黒鉛結晶子のc軸方向の面で電解液に露出する面積がより小さくなるため、ハイレートの充放電サイクルにおいては急激に容量が低下するという問題がある。このため、カーボンブラックなどの導電剤を添加して電池特性の改善が図られている

が、負極充填密度が低下する問題が生じる。その結果、従来の黒鉛化物では高容量のリチウム二次電池を実現できなかった。さらに、黒鉛化度の高い炭素繊維においても、粉末にすると非水電解液が分解し、巨大結晶の粉末を用いたものと同様に、負極としての性能が大幅に低下するなどの問題があった。

【0006】 一方、黒鉛化度の低いコークスや炭素繊維などの炭素質物では、溶媒の分解はある程度抑えられるものの、容量及び充放電効率が低く、しかも充放電の過電圧が大きいため、電池の放電電圧の平坦性に欠けること、さらにはサイクル寿命が低いことなどの問題があった。

【0007】 一般に、負極に炭素材料を使用した電池はリチウムが炭素中にイオンとなって取り込まれているため、金属リチウムよりも電解液との反応性が低く、異常時に電池温度が上昇しても安全であると言われている。しかしながら、負極に使用する炭素質物の比表面積が大きいと、電解液と反応する面積が増え、安全性が低下する問題点もある。

【0008】 また、炭素繊維はガラスセルによる単体での充放電評価においては、リチウムドープ量、ハイレート特性など良好な結果が得られる。しかしながら、円筒形電池の負極に用いるために、結着剤との混合塗液を負極集電体上に塗工したものは、電極圧延時に集電体から剥離しやすく高強度の負極電極は得られないことも、炭素繊維を用いる負極作製上の問題点であった。

【0009】 従来、特開昭62-268058号、特開平2-82466号、特開平4-61747号、特開平4-115458号、特開平4-184862号、特開平4-190557号各公報等に開示されているように、種々の炭素質物の黒鉛化度を制御し、最適な黒鉛構造のパラメータについて提案されているが、十分な特性を有する負極は得られていない。また、特開平4-79170号、特開平4-82172号公報には負極として用いる炭素繊維について開示されているが、それを粉末化した炭素質物を用いた負極の性能には問題があった。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記諸問題を解決するためになされたもので、高容量で充放電効率、サイクル寿命、放電電圧の平坦性などの電池特性が優れ、かつ安全性の高いリチウム二次電池に関する。また、炭素繊維を用いた際の上記剥離現象を回避するため、炭素繊維に炭素粉末を混合して用いることによって、炭素繊維間の空隙を炭素粉末が補うため、負極電極の高強度も達成するものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物からなる負極と、正極と、非水電解液を具備したリチウム二次電池において、前記炭素質物が2種類の炭素質物の混合物からなり、

(A) その1つが、黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維粉末であって、平均繊維長10~100 $\mu\text{m}$ 、平均繊維径4~15 $\mu\text{m}$ であり、X線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が0.338nm未満である炭素質物；

(B) 他の1つが、人造黒鉛または天然黒鉛からなるブロック状、フレーク状または粒状の炭素粉末であり、その粒度分布が15 $\mu\text{m}$ 以下の粒子が70体積%以上であるかおよび/または比表面積が3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、X線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が0.338nm未満である炭素質物；前記炭素質物(A)と

(B)の配合重量比率が80~95:20~5である；ことを特徴とするリチウム二次電池である。  
【0012】本発明に係わるリチウム二次電池を、図1を参照して説明する。負極端子を兼ねるステンレス製の外装缶1内には電極体2が収納されている。前記電極体2は、正極3、セパレータ4及び負極5を渦巻状に捲回した構成になっている。絶縁板6は、前記外装缶1の底部に配置され、前記電極体2の前記正極3が前記負極端子を兼ねる外装缶1と電気的に接触するのを防止して

いる。非水電解液は、前記外装缶1内に収納されている。防爆機能及び正極端子を兼ねる封口蓋群7は、前記外装缶1の上端開口部に絶縁ガスケット8を介してかしめ固定されている。  
【0013】ガス抜き孔9及び周縁に切欠部を有する電極体押え板10は、前記絶縁ガスケット8の下部付近に位置する前記外装缶1部分に前記かしめ固定により形成された環状の括れ部11と前記電極体2の上端部との間に配置されている。前記ガス抜き孔9は前記電極体2の巻芯空間部12と対向する前記電極体押え板10部分に開口されている。

【0014】前記封口蓋群7は、以下に示す(A)~(D)によって構成される。すなわち、これらは、(A)前記電極体2と対向して配置された皿状の内部蓋体13；(B)前記内部蓋体13上に可撓性薄板の弁膜14を介し、前記内部蓋体13周縁を内側に折り曲げて形成した環状部15により挟持された補強板16；

(C)前記内部蓋体13の環状部15上に配置された導電性を有する保護板17；及び(D)前記内部蓋体13の環状部15上に周縁部を当接して配置された帽子形の外部蓋体18である。

【0015】前記内部蓋体13、前記補強板16、前記保護板17及び前記外部蓋体18は、それぞれガス抜き孔19、20、21、22が備えられている。前記弁膜14は、金属層と合成樹脂層との複合部材から構成されている。正極タブ23は、一端が前記電極体2の正極3に接続され、他端が前記封口蓋群7の前記内部蓋体13の底面部に接続されている。

【0016】前記電極体2の巻芯空間12の部分は、分解ガスの流通経路になるが、電極体2の潰れを防止する

目的で、巻芯空間12の部分にステンレスなどの金属又はプラスチックからなるパイプを配置してもよい。

【0017】前記内部蓋体13の環状部15と前記外部蓋体18の間には、電池内部に大電流が流れたときに電流を遮断する機能を有する大電流過熱保護素子(以下、「PTC」と記す)を介在させてもよい。PTCは、例えば過充電状態により大電流が流れるような場合に、電池内部の急激な温度上昇に伴って、その抵抗も急激に増大することにより遮断機能を発揮する。

【0018】前記正極3は、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0019】前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物などを挙げるができる。中でも、リチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガ複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ )は、高電圧が得られるため好ましい。

【0020】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などを挙げるができる。

【0021】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を挙げることができる。

【0022】前記正極活物質、導電剤及び結着剤を配合する上での重量比は、この順に80~95:13~3:7~2、好ましくは85~90:10~7:5~3の範囲である。

【0023】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔、チタン箔等を用いることができる。

【0024】前記セパレータ4としては、例えば、ポリエステル、ナイロンなどの合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

【0025】前記負極5は以下のようにして作製する。炭素質物粉末(A)は、メソフェーズピッチ系炭素質物を主原料として溶融ブロー法により繊維長が200~300 $\mu\text{m}$ の短繊維を紡糸した後、不融化して粉砕化できる程度に炭素化し粉砕する。この炭素化の熱処理は600~2,000 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは800~1,500 $^{\circ}\text{C}$ で行う。前記炭素化したメソフェーズピッチ系炭素繊維のX線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ は、0.338nm未満である。このようにして得られる炭素化繊

維を、ボールミルやジェットミルなどを用いて炭素繊維が縦割れしにくく、かつ均一に粉碎する。粉碎して得られる炭素繊維の平均繊維長は10~100 $\mu\text{m}$ 、また平均繊維径は4~15 $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。これらの範囲を逸脱する場合は、後の黒鉛化処理によって所望の平均繊維長及び平均繊維径の炭素繊維が得られない。続いて、前記炭素化、粉碎処理を施した炭素繊維を2,000℃以上、より好ましくは2,500~3,200℃で黒鉛化することにより、前述したメソフェーズピッチ系炭素繊維粉末(A)が得られる。このようにして得られるメソフェーズピッチ系炭素繊維の平均繊維長は10~100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは30~60 $\mu\text{m}$ の範囲であり、平均繊維径は4~10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは6~8 $\mu\text{m}$ である。平均繊維長が10 $\mu\text{m}$ 未満の場合は粉碎によって縦割れした繊維を含有し、平均繊維長が100 $\mu\text{m}$ を越えると集電体への塗工ができないため好ましくない。また、平均繊維径が4 $\mu\text{m}$ 未満の場合は繊維の強度が随くなり、一方、平均炭素繊維径が10 $\mu\text{m}$ を越えると集電体への塗工ができないため好ましくない。

【0026】円筒形電池において用いるため、該炭素繊維粉末(A)を結着剤と混合した塗液を集電体に塗工したところ、電極圧延時に集電体から剥離しやすく、強度の高い負極電極が得られない。そのため、ガラスセルによる単体での充放電評価結果では前記炭素繊維の特性よりやや劣るが炭素繊維間の空隙を補う目的で、下記の炭素粉末との混合により圧延時に剥離しない強度の高い負極を作製した。

【0027】炭素粉末(B)としては、人造黒鉛または天然黒鉛からなるブロック状、フレーク状または粒状の形状の炭素質物であり、その粒度分布が15 $\mu\text{m}$ 以下の粒体が70体積%以上であるかおよび/または比表面積は3.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満である。これら炭素粉末(B)のX線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ は0.338nm未満である。

【0028】前記炭素繊維粉末(A)と炭素粉末(B)を混合することにより、電極圧延時の剥離もなく、強度の高い負極電極を得ることができる。これは炭素繊維粉末(A)の空隙を炭素粉末(B)が埋め、接点が無くなるため、集電体からの剥離がなくなるためである。炭素繊維粉末(A)と炭素粉末(B)との配合重量比は80~95:20~5、より好ましくは87~93:13~7である。炭素粉末(B)の混合比が5重量%未満では満足する電極強度が得られず、一方20重量%を越えると電極性能が低下し、電池容量や放電レート特性に問題がある。

【0029】前記で得られた炭素質物(A)および(B)の混合物を含む負極5は、具体的には次のような方法により作製される。前記メソフェーズピッチ系炭素繊維粉末(A)及び人造黒鉛または天然黒鉛からなる炭素粉末(B)に結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁

物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより前記負極5を作製することができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシルメチルセルロース等を用いることができる。前記炭素質物および結着剤の配合割合は、炭素質物90~98重量%、結着剤2~10重量%の範囲にすることが好ましい。前記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることができる。

【0030】前記外装缶1内に収容される前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0031】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、アセトニトリル(AN)、酢酸エチル(EA)、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0032】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )などのリチウム塩(電解質)が挙げられる。これらリチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、0.5~1.5mol/Lとすることが望ましい。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。

【0034】実施例1

(1)正極の作製

リチウムコバルト酸化物( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ;  $0.8 \leq x \leq 1$ )粉末91重量部を、アセチレンブラック3.5重量部、グラファイト3.5重量部及びエチレンプロピレンジエンモノマー粉末2重量部とともにトルエンを溶媒として混合し、アルミニウム箔(30 $\mu\text{m}$ )集電体に塗布した後、プレス加工により、正極を作製した。

【0035】(2)負極の作製

メソフェーズピッチ系炭素質物を溶融ブロー法により、繊維長200~300 $\mu\text{m}$ 、繊維径9~17 $\mu\text{m}$ の短繊維に紡糸した。得られた短繊維を900℃で炭素化、粉碎後、3,000℃で焼成して、平均繊維長40 $\mu\text{m}$ 、平均繊維径7 $\mu\text{m}$ のメソフェーズピッチ系炭素繊維粉末(A)を得た。この炭素繊維粉末は、 $\text{N}_2$ ガス吸着BET法による比表面積4 $\text{m}^2/\text{g}$ 、X線回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ 0.3364nmであった。得られた炭素繊維粉末(A)に、比表面積1.5 $\text{m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛粉末と比表面積8.6 $\text{m}^2/\text{g}$ で15 $\mu\text{m}$ 以下の粒子が9

2. 2体積%のブロック状人造黒鉛粉末（いずれも $d_{002}$ が0.3365nm）の混合炭素粉末（B）を、90：10の重量比で添加混合し、炭素質物混合物を得た。次いでこの混合物に、スチレンブタジエンゴム及びカルボキシメチルセルロースを、この順で96：2.5：1.5の重量比で添加混合し、これを銅箔集電体上に塗布し、乾燥して負極を作製した。

#### 【0036】(3) 電池の組立

上記のようにして作製した正極と負極との間にポリエチレン多孔質フィルムのセパレーターを介在させ、これを捲回して電極体とし、電解液とともにステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。なお、電解液は、六フッ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）をエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（混合体積率50：50）に1.0mol/L溶解して調製した。

#### 【0037】弁作動試験

上記のようにして組立てたリチウム二次電池20個について、充電電流0.5Aで最大電圧4.2Vまで5時間充電し、0.7Aの電流で2.7Vまでの放電を3サイクル行った後、上記条件で充電した電池をオープン中に常温から5℃/minで昇温し、165℃で5時間保持し、弁作動を生じた電池の個数を調べた。その結果を表1に示す。ここで、弁作動試験とは、上記条件で電池を保持した際に、電池封口体に位置する弁膜が破裂することにより電池内部圧力の上昇を確認する試験をいう。

#### 【0038】実施例2

実施例1で作製した炭素繊維粉末（A）と人造黒鉛粉末（B）を80：20の重量比で混合し負極を作製した。かかる負極を用いた以外、実施例1と同様に前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立て弁作動試験を行った。結果を同じく表1に示す。

#### 【0039】比較例1

比表面積が10.0 $m^2/g$ の前記人造黒鉛粉末（B）を用いて実施例1と同様の方法により負極を作製した。かかる負極を用いた以外、実施例1と同様に前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立て弁作動試験を行った。結果を同じく表1に示す。

#### 【0040】比較例2

比表面積が10.0 $m^2/g$ の前記人造黒鉛粉末（B）を用いて実施例2と同様の方法により負極を作製した。かかる負極を用いた以外、実施例2と同様に前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立て弁作動試験を行った。結果を同じく表1に示す。

#### 【0041】比較例3

実施例1で作製した炭素繊維粉末（A）と人造黒鉛粉末（B）との配合比を70：30の重量比で混合し負極を作製した。かかる負極を用いた以外、実施例1と同様に前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立て

弁作動試験を行った。結果を同じく表1に示す。

【0042】

【表1】

表1

実施例又は比較例No.	弁作動を生じた電池の個数
実施例1	0
実施例2	0
比較例1	15
比較例2	17
比較例3	15

#### 【0043】実施例3

メソフェーズピッチ系炭素繊維を900℃で炭素化、粉碎後、3,000℃で焼成して、平均繊維長40 $\mu m$ 、平均繊維径7 $\mu m$ 、 $N_2$ ガス吸着BET法による比表面積4 $m^2/g$ 、X線回折法による（002）面の面間隔 $d_{002}$ が0.3364nmのメソフェーズピッチ系炭素繊維粉末（A）と、15 $\mu m$ 以下の粒子が92.2体積%で $d_{002}$ が0.3365nm、比表面積8.6 $m^2/g$ のブロック状人造黒鉛粉末（B）を、90：10重量比で添加混合し、炭素質物混合物を得た。次いでこの混合物に、スチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースを、この順で96：2.5：1.5の重量比で添加混合し、これを銅箔集電体上に塗布し、乾燥して負極を作製した。かかる負極を用いた以外は、実施例1と同様に前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0044】実施例4

粒径15 $\mu m$ 以下の粒子が70.1体積%の前記人造黒鉛粉末（B）を用いて、実施例3と同様の方法により負極を作製した。かかる負極を用いた以外は、実施例1と同様に前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0045】比較例4

粒径15 $\mu m$ 以下の粒子が65.7体積%の前記人造黒鉛粉末（B）を用いて、実施例3と同様の方法により負極を作製した。かかる負極を用いた以外は、実施例1と同様に前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0046】比較例5

粒径15 $\mu m$ 以下の粒子が52.5体積%の前記人造黒鉛粉末（B）を用いて、実施例3と同様の方法により負極を作製した。かかる負極を用いた以外は、実施例1と同様に前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0047】実施例5

実施例3で作製した炭素繊維粉末（A）と人造黒鉛粉末

(B)を80:20の重量比で混合した炭素質物を用いた以外は、実施例1と同様にして前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0048】比較例6

実施例3で作製した炭素繊維粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)を70:30の重量比で混合した炭素質物を用いた以外は、実施例1と同様にして前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

#### 【0049】比較例7

実施例3で作製した炭素繊維粉末(A)と人造黒鉛粉末(B)を60:40の重量比で混合した炭素質物を用いた\*

\*た以外は、実施例1と同様にして前述した図1に示す円筒形リチウム二次電池を組み立てた。

【0050】得られた実施例3~5および比較例4~7のリチウム二次電池について、充電電流0.5Aで4.2Vまで3時間充電し、2.7Vまで1Aのハイレート電流で放電を行い、各電池の放電容量を測定し、実施例3の放電容量を100%とした時の放電容量比の結果を表2に、また、同じ充放電条件での各電池の充放電サイクル特性を図2に示す。

#### 【0051】

#### 【表2】

表2 各電池の放電容量比  
(実施例1の電池放電容量を100%とした時)

	実 施 例			比 較 例			
	3	4	5	4	5	6	7
放 電 容 量 比	100	95	97	60	53	56	49

【0052】表2および図2から明らかなように、実施例3および4のリチウム二次電池は、比較例4および5に比べて、ハイレート特性が良好で、かつ、高い充放電寿命が得られることがわかる。これは前記人造黒鉛粉末(B)の粒度分布の違いにより前記炭素繊維との密着性が向上したためと考えられる。また実施例3~5のリチウム二次電池も比較例6および7に比べてハイレート特性、充放電サイクル特性が良好であることがわかる。これは前記炭素繊維粉末(A)と前記炭素粉末との混合比の違いにより、両炭素質物間の空隙が減少し、前記炭素繊維の特性が最大限に生かされたためと考えられる。なお、炭素繊維粉末(A)と混合する炭素質物としては、天然黒鉛粉末(B)を用いた場合でも同様の結果が得られた。

#### 【0053】

【発明の効果】本発明によれば、高容量で充放電効率、サイクル寿命、放電電圧の平坦性などの電池特性が優れ、かつ安全性の高いリチウム二次電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池を示す縦断面図である。

【図2】実施例3~5及び比較例4~7のリチウム二次

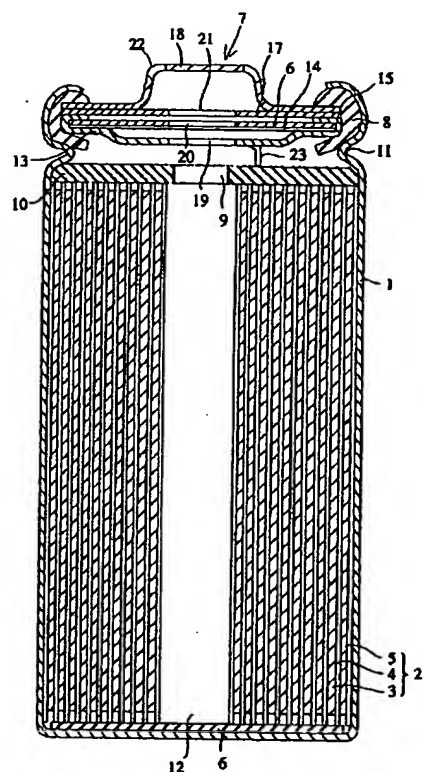
電池の充放電サイクル数と放電容量維持率との関係を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

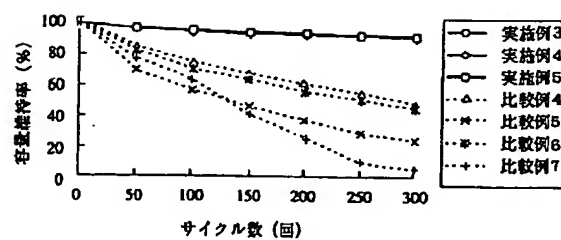
- 1…外装缶
- 2…電極体
- 3…正極
- 4…セパレータ
- 5…負極
- 6…絶縁板
- 7…封口蓋群
- 8…絶縁ガasket
- 9…ガス抜き孔
- 10…電極体押え板
- 11…括れ部、
- 12…巻芯空間部
- 13…内部蓋体
- 14…弁膜
- 15…環状部
- 16…補強板
- 17…保護板
- 18…外部蓋体
- 19、20、21、22…ガス抜き孔
- 23…正極タブ



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内